

- [2] Vgl. T. E. Wolff, P. P. Power, R. B. Frankel, R. H. Holm, *ibid.* 102 (1980) 4694, zit. Lit.
- [3] a) D. Seyfert, R. S. Henderson, M. K. Gallagher, *J. Organomet. Chem.* 193 (1980) C75; D. A. Lesch, T. B. Rauchfuss, *ibid.* 199 (1980) C6; b) P. Braunstein, E. Sappa, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *Inorg. Chim. Acta* 45 (1980) L191.
- [4] P. Braunstein, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, E. Sappa, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3586; H. Vahrenkamp, E. J. Wucherer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 680.
- [5] a) M. D. Curtis, R. J. Klingler, *J. Organomet. Chem.* 161 (1978) 23; b) M. D. Curtis, K. R. Han, R. J. Klingler in H. F. Barry, P. C. H. Mitchell: *Proc. Climax Third Int. Conf. on the Chemistry and Uses of Molybdenum*, Climax Molybdenum Comp., Ann Arbor 1979, S. 39.
- [6] a) M. Tachikawa, A. C. Sievert, E. L. Muettterties, M. R. Thompson, C. S. Day, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1725; b) R. J. Klingler, W. M. Butler, M. D. Curtis, *ibid.* 100 (1978) 5034; c) R. D. Adams, D. M. Collins, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1086; d) C. H. Wei, L. F. Dahl, *ibid.* 4 (1965) 1.

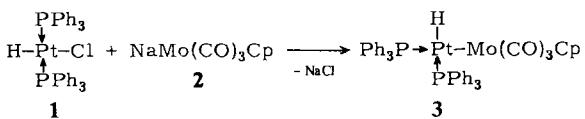
Synthese und Struktur eines Heterodimetall-Komplexes mit terminalem Hydrido-Liganden: $[(\text{PPh}_3)_2(\text{H})\text{PtMo}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]^{**}$

Von Odile Bars und Pierre Braunstein*

Zweikernige Hydrido-Carbonyl-Komplexe mit zwei verschiedenen Metallen werden als interessante Modellverbindungen oder Zwischenstufen bei der CO-Reduktion angesehen und zur Zeit intensiv bearbeitet^[1].

Wir haben die Synthese solcher Komplexe durch Umsetzung von *trans*-PtH(Cl)(PPh₃)₂ **1** mit Carbonylmallatten versucht. Einfacher Chloridaustausch ergäbe die gewünschten Produkte, doch lassen sich nach unseren Erfahrungen^[2] komplizierte Reaktionswege nicht von vornherein ausschließen. So war speziell nicht abzusehen, ob die Phosphanliganden in **1** am Platin verbleiben oder nicht.

Bei der Reaktion von **1** mit **2** konnten wir den Komplex **3** isolieren ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$).



3, IR (KBr): $\nu(\text{PtH})$: 2103 m, $\nu(\text{CO})$: 1916 s, 1828 s, 1797 vs cm^{-1} ; ¹H-NMR ([D₆]Toluol, -40°C): $\delta = -5.73$ [d, H1, ²J (H1,P2)=170 Hz, ¹J (Pt, H1)=678 Hz], 5.44 [s, 5 H, Cp]; ³¹P(¹H)-NMR ([D₆]THF, -40°C): $\delta = 31.9$ [d, P1, ²J (P1,P2)=6 Hz, ¹J (Pt,P1)=3690 Hz], 35.5 [d, P2, ¹J (Pt, P2)=2653 Hz].

Die beiden nicht-äquivalenten P-Atome ergeben im ³¹P(¹H)-NMR-Spektrum ein AB-Signal; die Größe von ²J(P1,P2) legt eine *cis*-Anordnung nahe. Im ¹H-NMR-Spektrum taucht in der Hydridregion ein Dublett mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten auf, das einen Pt-gebundenen Hydridoliganden in terminaler Position (wegen der hohen $\nu(\text{Pt}-\text{H})$ -Frequenz) anzeigt. Daß ²J(P1,H)=0 ist, wurde ³¹P-NMR-

spektroskopisch durch ein Off-Resonance-Experiment bestätigt. Aus den NMR-Spektren geht dynamisches Verhalten oberhalb 0°C hervor.

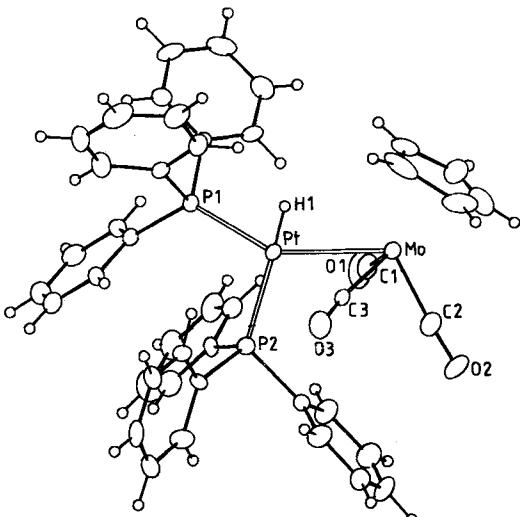


Fig. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. $P_{21/n}$, $Z=4$; $a=15.42(1)$, $b=16.44(1)$, $c=16.50(2)$ Å, $\beta=103.13(5)$ °, $V=4076$ Å³; 4159 Reflexe ($I>3\sigma$ (I)), MoK_α-Strahlung, $R=0.053$. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: PtMo 2.839(1), PtP1 2.264(3), PtP2 2.355(3); MoPt1 149.1(1), MoPtP2 108.8(1), PtP1P2 101.3(1).

Nach der Röntgen-Strukturanalyse von **3** (Fig. 1) befindet sich das Pt-Atom in der Ebene P1, P2, Mo, doch ist die für Pt^{II}-Komplexe übliche quadratisch-planare Anordnung wegen der sterischen Abstoßung zwischen den voluminösen Gruppen stark verzerrt. Das terminale H-Atom konnte nicht lokalisiert werden; plaziert man es in 1.6 Å Abstand von Pt^[3] auf der Halbierenden des P1-Pt-Mo-Winkels, so beträgt der P2-Pt-H1-Winkel 183.4°. Der Pt-Mo-Abstand in **3** – anscheinend als erster seiner Art in einem Dimetallkomplex^[4] bestimmt – ist kürzer als im Trimetallcarbenkomplex^[5] *trans*-Pt(C₆H₁₁NC)[(C₆H₁₁NH)C(OC₂H₅)]-[Mo(CO)₃Cp]₂ (2.889 Å) und länger als im Tetrametallcluster^[2a] Pt₂Mo₂Cp₂(CO)₆(PEt₃)₂ (2.813 Å (Mittelwert)).

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen unter N₂-Schutz. Die Solventien wurden getrocknet und vor Gebrauch unter N₂ destilliert. Zu einer Suspension von 1.89 g (2.5 mmol) **1** in 20 mL Tetrahydrofuran (THF) wurden bei -40°C 30 mL einer THF-Lösung von **2**, erhalten aus 0.613 g (1.25 mmol) [Mo(CO)₃Cp]₂, gegeben. Beim langsamen Erwärmen auf 0°C wurde die Lösung rot. Nach 1 h Rühren bei 0°C und Filtration wurde das gleiche Volumen Pentan zugesetzt; bei -20°C fiel orangefarbenes **3** aus, das aus Toluol/Pantan orangefarbene, monokline Kristalle ergab (1.0 g ≈ 41% bez. auf Pt, Fp=158°C (Zers.)).

Eingegangen am 16. September 1981 [Z 60b]

- [1] C. Masters, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 61; E. L. Muettterties, J. Stein, *Chem. Rev.* 79 (1979) 479; K. S. Wong, J. A. Labinger, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3652; P. S. Pregosin, A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* 93 (1981) 684; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 668.
- [2] a) R. Bender, P. Braunstein, Y. Dusausoy, J. Protas, *J. Organomet. Chem.* 172 (1979) C51; b) R. Bender, P. Braunstein, J. Fischer, L. Ricard, A. Mitschler, *Nouv. J. Chim.* 5 (1981) 81; c) J. P. Barbier, P. Braunstein, *J. Chem. Res. (S)* 1978, 412; (M) 1978, 5029; d) P. Braunstein, J. Dehand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1975, 1997.
- [3] R. G. Teller, R. Bau, *Struct. Bonding* 44 (1981) 1.

[*] Dr. P. Braunstein
Laboratoire de Chimie de Coordination, Associé au C.N.R.S.
Université Louis Pasteur

4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)
Dr. O. Bars
permanente Adresse:
Laboratoire de Cristallochimie, Université de Rennes
F-35042 Rennes (Frankreich)

[**] Organometallkomplexe mit Metall-Metall-Bindungen, 17. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique unterstützt. - 16. Mitteilung: P. Braunstein, D. Matt, O. Bars, M. Louët, D. Grandjean, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 79.

- [4] D. A. Roberts, G. L. Geoffroy in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford 1982, Kap. 40.
[5] P. Braunstein, E. Keller, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 165 (1979) 233.

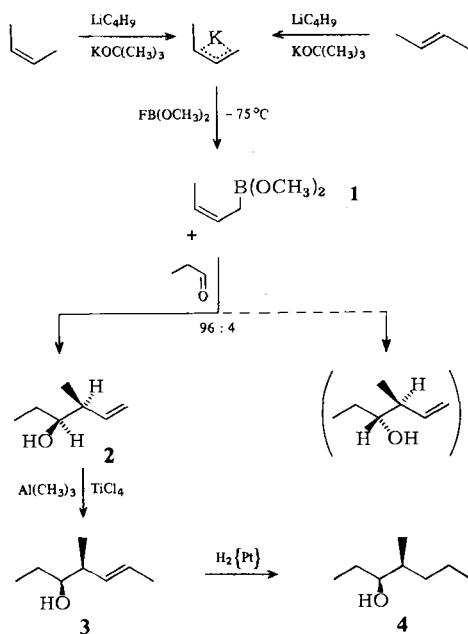
Eine stereokontrollierte Synthese des Pheromons 4-Methyl-3-heptanol: neue und selektive CC-verknüpfende Aufbaureaktionen**

Von Manfred Schlosser* und Katsuramaru Fujita
Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet

Das (S,S)-Enantiomer des 4-Methyl-3-heptanols ist Hauptbestandteil im Aggregationspheromon des Ulmen befallenden Borkenkäfers *Scolytus multistriatus* Marsham^[2]. Die hier beschriebene Synthese des Racemates veranschaulicht die Nützlichkeit zweier neuer, stereoselektiver Methoden zur CC-Verknüpfung: Addition von (Z)-2-Alken-boronsäure-dimethylestern an Aldehyde und Übertragung von Alkyl-Gruppen auf olefinische Doppelbindungen mit Titan-Reagentien.

Nach Torsionsisomerisierung in Tetrahydrofuran (THF) liegt 2-Butenyl-kalium zu mehr als 99% in der (Z)-Konfiguration („endo“-Form) vor^[3b]. Die Kondensation mit Fluordimethoxyboran bei -75°C liefert nahezu isomerenreinen (Z)-2-Buten-boronsäure-dimethylester 1^[4]. Dieser reagiert erwartungsgemäß^[5] mit Propanal zum „erythro“-4-Methyl-5-hexen-3-ol 2, dem Addukt mit (R*,R*)-Konfiguration. Die Umsetzung verläuft rasch (1 h bei -75°C , 30 min bei 25°C), stereoselektiv (erythro/threo-Verhältnisse, je nach Temperaturführung, zwischen 95:5 und 99:1) und mit befriedigenden Ausbeuten (>60%). Der vorgeschlagene Umweg^[5c] über 2-Butenylbis(dimethylamino)boran und 2-(2-Butenyl)-4,4,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan ist somit unnötig.

Zur Kettenverlängerung wird 2 in THF gelöst und mit Trimethylaluminium (oder Methylolithium) und Titante-



[*] Prof. Dr. M. Schlosser, Dr. K. Fujita
Institut de Chimie Organique de l'Université
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt Nr. 2.885.0.80).

trachlorid (Molverhältnis 1:2:1) versetzt. Das Lösungsmittel wird nach 30 min bei 0°C unter Stickstoff abdestilliert und der Rückstand 3 h auf 120°C erhitzt. Nach der Hydrolyse erhält man neben Spuren von nicht umgesetztem 2 als einziges Produkt 32% „erythro“-(5E)-4-Methyl-5-hepten-3-ol 3 ($K_p = 67 - 69^{\circ}\text{C}/15 \text{ Torr}$). Dessen katalytische Hydrierung führt quantitativ zur Pheromon-Komponente 4-Methyl-3-heptanol 4 ($K_p = 51 - 54^{\circ}\text{C}/15 \text{ Torr}$).

Ein eingegangen am 25. September 1981 [Z 61]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 646-653

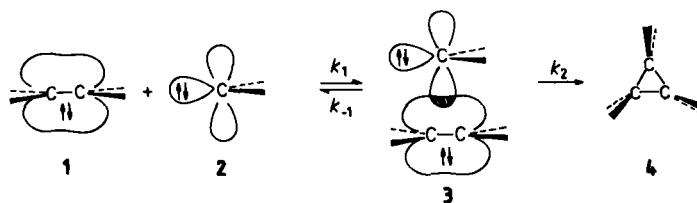
- [2] K. Mori, *Tetrahedron* 33 (1977) 289.
[3] b) M. Schlosser, J. Hartmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4674.
[4] G. Rauchschwalbe, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1094.
[5] a) B. M. Mikhailov, *Organomet. Chem. Rev. A8* (1972) 1; b) C. Servens, M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.* 35 (1972) C20; c) R. W. Hoffmann, H. J. Zeiss, *Angew. Chem.* 91 (1979) 329; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 306.

Indizien für Zwischenstufen bei Cycloadditionen von Singulett-Carbenen**

Von Bernd Giese*, Woo-Bung Lee und Carola Neumann

Singulett-Carbene haben ein leerer p-Orbital und ein besetztes σ -Orbital. Cycloadditionen mit Alkenen hängen daher von elektrophilen Eigenschaften (p/ π -Wechselwirkung) und nucleophilen Eigenschaften (σ/π^* -Wechselwirkung) der Carbene ab^[1]. Für Reaktionen von CBr_2 und CCl_2 ist die elektrophile p/ π -Wechselwirkung wegen des kleinen Energieunterschiedes dieser Orbitale größer als die nucleophile σ/π^* -Wechselwirkung^[1]. Substituenten am Alken, die die Energie des π -Orbitals anheben, vergrößern die p/ π -Wechselwirkung und sollten deshalb die Aktivierungsenergie der Cycloaddition erniedrigen. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie die von uns bei Konkurrenzexperimenten bestimmten Daten der Tabelle 1 zeigen.

Methyl-, Methoxy- und Phenylgruppen am Alken erhöhen die Aktivierungsenthalpien der Cycloadditionen von CCl_2 und CBr_2 . Dies lässt sich nicht durch sterische Effekte erklären, weil die Aktivierungsenthalpien der CBr_2 -Cycloadditionen beim Ersatz einer Methylgruppe durch eine Ethyl- oder Isopropylgruppe am Alken unverändert bleiben (Tabelle 1). Die Substituenteneffekte weisen vielmehr darauf hin, daß für die Cycloadditionen der elektrophilen Carbene CBr_2 und CCl_2 die nucleophile σ/π^* -Wechselwirkung eine entscheidende Rolle spielt. Dieser Widerspruch löst sich auf, wenn man für die Reaktion des Alkens 1 mit dem Carben 2 zum Cyclopropan 4 eine Zwischenstufe 3 postuliert^[2].



Bei einem raschen Gleichgewicht $1+2 \rightleftharpoons 3$ setzt sich die experimentell bestimmte Aktivierungsenthalpie ΔH_{exp}^+ aus der Reaktionsenthalpie ΔH^0 der Komplexbildung und der

[*] Prof. Dr. B. Giese, Dr. Woo-Bung Lee, C. Neumann
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.